



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J-21/06, B32B 33/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/43733</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月8日(08.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01476</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月31日(31.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/99692 1997年4月1日(01.04.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒540-0021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鈴江正義(SUZUE, Masayoshi)[JP/JP] 安喜 稔(AKI, Minoru)[JP/JP] 〒771-0193 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima, (JP) 鳥居 桂(TORII, Katsura)[JP/JP] 〒540-0021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 大塚化学株式会社内 Osaka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 田村 巖(TAMURA, Iwao) 〒560-0872 大阪府豊中市寺内1丁目4番5-103号 田村特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PHOTOCATALYST, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND MULTIFUNCTIONAL MEMBERS</p> <p>(54)発明の名称 光触媒、その製造法及び多機能部材</p> <p>(57) Abstract A titanium dioxide-based photocatalyst having a monoclinic crystal structure which is obtained by heating titanium dioxide hydrate fibers to 80 to 350 °C and then to 360 to 650 °C. Multi-functional members can be obtained by using this photocatalyst.</p>		

(57)要約

結晶構造が単斜晶系である二酸化チタン系光触媒は二酸化チタン水和物繊維を80～350℃で加熱処理し、次いで360～650℃で加熱処理することにより得られ、この光触媒を用いて多機能部材が得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明 細 書

## 光触媒、その製造法及び多機能部材

## 5 技術分野

本発明は、二酸化チタン系の光触媒、その製造法及び多機能部材に関する。

## 背景技術

10 近年、例えば悪臭や空気中の有害物質による汚染が問題となっている。また生活排水や産業廃水などによる水質汚染も広範囲に広がっており、環境汚染が重大な社会問題となっている。

従来、悪臭や有害物質の除去には、酸やアルカリを用いた吸収法、吸着剤を用いた吸着法等があるが、これらの方法は廃液や使用済みの吸着剤の処理が必要である。一方、半導体に光を照射すると強い還元作用を有する電子と、強い酸化作用を有する正孔が生成し、半導体に接触した分子種を酸化還元作用により分解することが知られている。このような半導体の光触媒作用を利用することにより、  
15 有害物質の分解除去を行うことができる。

例えば特公平2-9850号には酸化チタンなどの光触媒を用いて廃棄物中の有害物質を分解することが、また特公平4-78326号には酸化チタンなどの  
20 光触媒を用いてトイレのし尿臭、タバコの臭いなどを脱臭することが記載されている。

その他にも、例えば特開平6-199524号、特開平6-205974号、特開平6-279026号、特開平7-819号、特開平7-241475号、特開平7-275704号、特開平7-303835号、特開平8-99041  
25 号、特開平8-81222号、特開平8-126845号、特開平8-1829

3 4号等に酸化チタン系の光触媒が記載されている。

また特開平8-131834号には光触媒用酸化チタンゾルおよび光触媒作用を有する多機能部材が開示されている。

5 5 しながら、これら従来技術の酸化チタン系の光触媒はアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルカイト型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸などの酸化チタンあるいは水酸化チタン、含水酸化チタンなどを用いるもので、新規なより高い活性を有する光触媒及びこれを用いた多機能部材が求められていた。

10 本発明の課題は、新規なより高い活性を有する光触媒、その製造法及びこれを用いた多機能部材を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明は結晶構造が単斜晶系である二酸化チタン系光触媒、その製造法及びこれを用いた多機能部材に係る。

15 本発明の光触媒の二酸化チタンは結晶構造が単斜晶系であることを特徴とし、格子定数  $a = 12.163 \text{ \AA}$ 、 $b = 3.735 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.513 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 、 $\beta = 107.29^\circ$  で示される。この単斜晶系二酸化チタンは、従来知られているアナターゼ型、ルチル型又はブルカイト型二酸化チタンとは結晶構造を異にする二酸化チタンである。本発明の単斜晶系二酸化チタンの単結晶のサイズは通常  $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.007 \sim 0.05 \mu\text{m}$  程度である。  
20 本発明の単斜晶系二酸化チタンは単結晶の集合した多結晶体であっても良い。

本発明の単斜晶系二酸化チタンは二酸化チタン水和物繊維を  $80 \sim 350^\circ\text{C}$  で加熱処理し、次いで  $360 \sim 650^\circ\text{C}$  で加熱処理することにより得られる。原料として使用される二酸化チタン水和物としては特に制限されず、公知の方法によ  
25 つて得られるもの、例えばチタン酸アルカリ金属を水、温水、無機酸、有機酸又

はこれらの2種以上の混合物で処理することによりアルカリ金属分を除去して得られるものなどを挙げることができる。二酸化チタン水和物を通常80～350℃、好ましくは110～200℃という特定温度域で加熱処理することにより、単斜晶系8チタン酸が得られる。80℃未満では、8チタン酸の組成を有するものを得ることができない。一方350℃を越えると、単斜晶系8チタン酸の形状が損なわれるおそれがある。また加熱時間も特に制限はないが、通常2時間以上、好ましくは3～50時間程度、より好ましくは10～30時間程度とすればよい。加熱後は冷却してもよい。冷却は特に制限されず公知の方法に従えばよく、例えば空冷したり、機械的な冷却でもよくあるいはそれらを組み合わせた冷却でもよい。

次いで、この単斜晶系8チタン酸を360～650℃、好ましくは500～650℃で加熱処理することにより、本発明の単斜晶系二酸化チタンが得られる。加熱温度が360℃未満では結晶化が十分に進行せず結晶化度の低い物質が得られ、本発明の目的物を得ることができない。一方650℃を越えると、アナターゼ型又はルチル型二酸化チタンが生成し、やはり目的物を得ることができない。

本発明の単斜晶系二酸化チタンは粒子状、繊維状、ウィスカー状、棒状、その他のいずれの形状でも良い。粒子状の場合は通常0.005～50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01～10 $\mu\text{m}$ 程度のサイズのものが好適である。また繊維状もしくはウィスカー状の場合は繊維径が0.05～2 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1～1 $\mu\text{m}$ 、繊維長は数100 $\mu\text{m}$ 程度のものを得ることもできるが、通常の繊維長は0.5～30 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～20 $\mu\text{m}$ 程度のものが好適である。

また本発明の単斜晶系二酸化チタンの比表面積は約1～500 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは約3～300 $\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは約5～200 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度が良い。本発明の単斜晶系二酸化チタンは小さな比表面積の場合でも大きな光触媒活性を有し、従って単位比表面積当たりの活性は極めて大きいものである。

本発明の光触媒を、有機物質の合成反応や有害物質の分解反応などの種々の光触媒反応或いは親水性付与反応に用いるには、処理対象物質の存在下、該光触媒にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射する。本発明の光触媒は、使用場面に応じて、溶媒に懸濁した状態、支持体に保持あるいは被覆した状態、該光触媒を粉末の状態、あるいは該粉末を粉砕した状態、さらには、該粉末を成形した状態等、任意の形態で用いることができる。

酸化チタンの光触媒反応により分解あるいは酸化して除去される有害物質としては、人体や生活環境に悪影響を及ぼす物質やその可能性がある物質であり、たとえば、種々の生物学的酸素要求物質、大気汚染物質などの環境汚染物質や除草剤、殺菌剤、殺虫剤、殺線虫剤などの種々の農薬などの物質、細菌、放線菌、菌類、藻類、カビ類などの微生物などが挙げられる。環境汚染物質としては、有機ハロゲン化合物、有機リン化合物やそれ以外の有機化合物、窒素化合物、硫黄化合物、シアン化合物、クロム化合物などの無機化合物が挙げられる。有機ハロゲン化合物としては、具体的には、ポリ塩化ビフェニル、フロン、トリハロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等が例示できる。有機ハロゲン化合物、有機リン化合物以外の有機物質としては、具体的には、界面活性剤や油類などの炭化水素類、アルデヒド類、メルカプタン類、アルコール類、アミン類、アミノ酸、蛋白質等が例示できる。また、窒素化合物としては、具体的には、アンモニア、窒素酸化物が例示できる。

親水性反応を利用して鏡、ガラス、眼鏡などを曇らないようにしたり、外壁などの汚れを防止することができる。また、内視鏡などを利用してガン細胞を治療することもできる。

バンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光としては、紫外線を含有した光が好ましく、たとえば、太陽光や蛍光灯、ブラックライト、ハロゲンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀灯などの光を用いることができる。特に300-

～400nmの近紫外線を含有した光が好ましい。光の照射量や照射時間などは処理対象物質の量などによって適宜設定できる。

二酸化チタンの光触媒活性を測定する1つの方法として、ヨウ素生成試験がある。これは試料の二酸化チタンの粉末をヨウ化カリウム水溶液に分散させ、ブラックライトを照射した時のヨウ素生成量を吸光光度計により測定し、その量により光触媒活性を測定するものである。

この測定方法により本発明の単斜晶系二酸化チタンの光触媒活性を測定すると、単位比表面積当たりの活性は従来の酸化チタン系の光触媒に比べて顕著である。本発明の多機能部材は上記単斜晶系である二酸化チタン系光触媒を用いることにより得られる。例えば上記光触媒を基材中に含有させたり、上記光触媒を含有する塗液を基材表面に塗布して膜を形成したり、上記光触媒を含有するフィルムを基材表面に積層したり、その他任意の方法により得ることができる。

基材としては、陶磁器、セラミック、金属、ガラス、プラスチック、木材あるいはそれらの複合物等を例示できる。基材の形状もどのようなものでもよく、球状物、円柱物、円筒物、タイル、壁材、床材等の板状物などの単純形状のものでも、衛生陶器、洗面台、浴槽、流し台などの複雑形状のものでも良い。その他、カーブミラー、標識、反射板、トンネル内装板、トンネル照明、外壁、屋根、サッシ、鏡、ショーケース、冷蔵・冷凍ショーケース、ショーウインドウ、看板、ガラス温室、ビニルハウス、ディスプレイ、太陽電池、眼鏡、光学レンズ、内視鏡レンズ、塗料、内装部材等に用いることができる。基材表面も多孔質でも緻密質でもよい。

基材中に含有させる場合には、無機質バインダーとして、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス等、また一般陶器用釉薬フリットなどが挙げられる。例えば、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$ フリットからなるバインダー液中に、本発明の光触媒を分散させ、光触媒をその一部がバインダー層から露

出するように基材に付着させ、次いで加熱してバインダー層を溶融せしめた後、冷却してバインダー層を固化せしめることにより、本発明の光触媒を含有した多機能基材が得られる。

5 光触媒を含有する塗液は、光触媒と塗液用バインダーを混合することにより得られる。塗液用バインダーとしては、光触媒活性に対して耐性のあるバインダーが望まれ、例えばシロキサン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ケイ酸ガラス等が挙げられる。また、層中において混合された光触媒をより有効に利用するには、バインダーとして透光性を有するものがより好適である。また、汚れが付きにくい点を考えると、シロキサン樹脂、フッ素樹脂等の発水性を有するものが好ましい。

10 塗液は通常の方法で塗布可能で、例えばスプレー・コーティング、ディップ・コーティング、ロール・コーティング、スピン・コーティングなどの方法を挙げることができる。基材表面に塗布して膜を形成させる場合には、光触媒作用を有する層は基材の表面の全面に塗布しても良いし、一部に塗布しても良い。また、  
15 光触媒を含有する塗液は、基材に直接塗布しても良いし、プライマー層を介して塗布しても良い。特に基材が金属、ガラス質の場合には、プライマー層を介する方が接着強度向上の上で好ましい。

20 光触媒を含有するフィルムは、例えば離型紙上に光触媒とバインダーの混合物を光触媒の一部がバインダー層から露出するように、吹き付けて、硬化又は乾燥させ、次いで離型紙を剥離して得られるが、これに限定されるものではない。次いで得られたフィルムを基材の上に積層又は貼着し、加熱してバインダー層を溶融せしめた後に冷却することによって、基材表面に光触媒を含有するフィルムの積層された多機能部材を得ることができる。



## 図面の簡単な説明

図1は実施例1で得られた単斜晶系二酸化チタンの透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

## 5 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を一層明瞭なものとする。

### 実施例1

10 アナターゼ型二酸化チタン粉末 (平均粒径  $0.7\ \mu\text{m}$ ) と炭酸カリウム粉末 (平均粒径  $3\ \mu\text{m}$ ) を  $4:1$  (モル比) の割合で混合し、これにフラックスとして  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  を  $10:80$  (モル百分率) で加え混合した。得られた混合物の  $80\text{g}$  を  $100\text{ml}$  の白金ルツボに入れ、電気炉中にて  $1100^\circ\text{C}$  で4時間加熱熔融した。この熔融体を  $4^\circ\text{C}/\text{時}$  の速度で  $900^\circ\text{C}$  まで徐冷し、その後室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) まで冷却し、繊維状結晶の塊を得た。

15 得られた塊を水中で解繊し、更に水洗してフラックスを除去した後乾燥し、重量測定したところ、収率は  $99\%$  であつた。この繊維状結晶を粉末X線回折で同定した結果、全て  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  相 (チタン酸カリウム) であることを確認した。また繊維の径は  $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ 、長さは平均  $20\ \mu\text{m}$ 、最大  $50\ \mu\text{m}$  程度であつた。

20 このチタン酸カリウム繊維を、 $1\text{N}$  硝酸溶液  $100\text{ml}$  に対して  $5\text{g}$  の割合で浸漬し、約3時間攪拌しながら  $\text{K}_2\text{O}$  成分の抽出を行つた後水洗し、二酸化チタン水和物繊維を得た。この二酸化チタン水和物繊維を  $200^\circ\text{C}$  で10時間乾燥し、得られた繊維状物を粉末X線回折で同定したところ、全て  $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  相を示し、単斜晶系8チタン酸の繊維であることが確認された。なお  $\text{K}_2\text{O}$  成分の抽出によつて、元の  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  (チタン酸カリウム) の骨格構造を有し、 $\text{K}^+$  イオンが  $\text{H}^+$  イオン又は  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンにより置換された含水相である  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  相が生成

し、更に加熱乾燥により $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ 相が生成した。

更に8チタン酸繊維を $550^\circ\text{C}$ で2時間加熱し、繊維状物を得た。このものは粉末X線回折の結果、単斜晶系の結晶構造を有する二酸化チタンであることが確認された。該二酸化チタン繊維の長さ、機械的強度などは $\text{K}_2\text{O}$ 成分抽出前の $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ （チタン酸カリウム）繊維と殆ど変わらなかった。図1にその透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。

得られた単斜晶系二酸化チタンの比表面積は $7\text{m}^2/\text{g}$ であった。試料 $0.1\text{mol}/1$ ヨウ化カリウム水溶液中に分散させ、ブラックライト（紫外線強度： $3\text{mW}/\text{cm}^2$ ）を60分照射した後、吸光光度計によりヨウ素生成量から求めた単位比表面積当たりのヨウ素量は $0.197\text{mol}/\text{m}^2$ であった。

#### 実施例2

徐冷速度 $10^\circ\text{C}/\text{時}$ で実施する以外は実施例1と同様にして平均繊維長 $7\mu\text{m}$ の単斜晶系二酸化チタン繊維を得た。このものの比表面積は $15\text{m}^2/\text{g}$ であり、単位比表面積当たりのヨウ素量は $0.199\text{mol}/\text{m}^2$ であった。

#### 実施例3

実施例1の単斜晶系二酸化チタンの繊維状物を硬質ボールミルにて36時間粉碎して、得られた粒子状物をエタノール中に分散し、上澄み液と沈降液を分離し、各液中の粒子を分離して、その比表面積を測定すると、それぞれ $210\text{m}^2/\text{g}$ 、 $56\text{m}^2/\text{g}$ であり、得られた粒子状物の単位比表面積当たりのヨウ素量は、それぞれ $0.212\text{mol}/\text{m}^2$ 、 $0.195\text{mol}/\text{m}^2$ であった。

#### 比較例1

比較のため市販の光触媒用二酸化チタン（TP-2、富士チタン工業製、アナターゼ型）を用いて同様に測定した単位比表面積当たりのヨウ素量は $0.076\text{mol}/\text{m}^2$ であった。

#### 実施例4

テトラエチルオルソシリケート 100部、エチルアルコール 80部、n-プロピルアルコール 20部、0.1N-塩酸 5部の混合物を、攪拌下24時間加熱し、テトラエチルシリケート縮合物含有アルコール溶液を、調製した。この溶液 100部に対して、実施例2で得られた単斜晶系二酸化チタン繊維 20部を添加混合し溶液を調製し、スプレーコート法によりアルミニウム板上に均質に塗布した。150℃で30分間加熱処理し、膜厚20 $\mu$ mの光触媒含有のコーティング層を有するアルミニウム板を得た。

#### 実施例5

テトラエチルオルソシリケート 100部、エチルアルコール 80部、n-プロピルアルコール 20部、0.1N-塩酸 5部の混合溶液を調製した。この溶液をポリ塩化ビニルからなる壁材シート上に、スプレーコート法により均質に塗布し、80℃で乾燥させた。乾燥に伴い、シリケートは加水分解及び縮重合され、無定形シリカの薄膜が壁材シートの表面に形成された。次いで実施例4で調製したテトラエチルシリケート縮合物 100部に対して、実施例1で得られた単斜晶系二酸化チタン繊維 10部を添加混合し、スプレーコート法によりシート表面に塗布し、150℃で30分間加熱処理し、無定形シリカをバインダー層として光触媒含有コーティング層を有する壁材シートを作成した。

#### 実施例6

100×100×5mmのアルミナ基材（アルミナ純度 96%）の表面に、エチルシリケート40〔コルコート（株）〕100部、フリット〔No.01-4304 日本フェロー（株）〕20部からなるバインダー層をスプレーコート法により形成し乾燥した後に、実施例4にて調製したテトラエチルシリケート縮合物のアルコール溶液 100部に対し、実施例2で得た単斜晶系二酸化チタン繊維 5部を添加混合し、スプレーコート法により均質に塗布し、膜厚が5 $\mu$ mのコーティング層を形成した。バインダー層と二酸化チタン層が積層された基材を、6

0 0℃に調整した加熱炉で処理し、光触媒層の形成されたアルミナ部材を得た。

#### 試験例 1

実施例 4～6 で得たサンプルを、密閉容器内で、光源（ブラックライト 紫外線強度  $3 \text{ mW/cm}^2$ ）から 8 cm の距離に配置し、メチルメルカプタンガスを初期濃度 3 ppm となるように容器内に注入し、30 分間光照射した後の分解率を求めた結果、実施例 4 では 95%、実施例 5 では 90%、実施例 6 では 85% と明らかに光触媒効果を有することが確認された。

一方、比較のために市販の光触媒用二酸化チタン（TP-2）を用いた以外は実施例 4 と同様にして得られたサンプルの分解率は 5% であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、新規なより高い活性を有する光触媒、その製造法及び多機能部材を得ることができる。

## 請求の範囲

(1) 結晶構造が単斜晶系である二酸化チタン系光触媒。

(2) 格子定数  $a = 12.163 \text{ \AA}$ 、 $b = 3.735 \text{ \AA}$ 、 $c = 6.513 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 、 $\beta = 107.29^\circ$  で、単結晶のサイズが  $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$  である請求の範囲第1項の二酸化チタン系光触媒。

(3) 結晶構造が単斜晶系であり、二酸化チタン系多結晶体である請求の範囲第1項の光触媒。

(4) 比表面積が約  $1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  である請求の範囲第1項の光触媒。

(5) 二酸化チタン水和物繊維を  $80 \sim 350^\circ\text{C}$  で加熱処理し、次いで  $360 \sim 650^\circ\text{C}$  で加熱処理することを特徴とする単斜晶系である二酸化チタン系光触媒の製造法。

(6) 請求の範囲第1項の光触媒を含有する多機能部材。

(7) 請求の範囲第1項の光触媒を含有する被膜が基材表面に形成されている多機能部材。

1/1

Fig.1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01476

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> B01J21/06, B32B33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> B01J21/06, B32B33/00, C01G23/047, E04F13/00, E04B1/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-157200, A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), June 3, 1994 (03. 06. 94), Claims ; page 3, column 3, line 6 to column 4, line 25 ; page 4, column 5, lines 16 to 21 ; Fig. 2 (Family: none)	1-3, 5
X	JP, 6-183737, A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), July 5, 1994 (05. 07. 94), Page 5, column 7, line 24 to column 8, line 14 (Family: none)	1-3, 5
A	JP, 4-305018, A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), October 28, 1992 (28. 10. 92) (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) --	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
June 23, 1998 (23. 06. 98)

Date of mailing of the international search report  
June 30, 1998 (30. 06. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01476

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-819, A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), January 6, 1995 (06. 01. 95) & JP, 6-293519, A & JP, 7-2522, A & CA, 2101360, A & EP, 581216, B1 & DE, 69307208, E & ES, 209612, T3 & AU, 659013, B & CN, 1093060, A	1-7
A	JP, 8-131524, A (TOTO Ltd.), May 28, 1996 (28. 05. 96) & WO, 95/15816, A1 & EP, 684075, A1 & CN, 1120819, A	1-7



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
IntCl <sup>6</sup> B 01 J 21/06, B 32 B 33/00			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
IntCl <sup>6</sup> B 01 J 21/06, B 32 B 33/00, C 01 G 23/047, E 04 F 13/00, E 04 B 1/62			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-1998 日本国登録実用新案公報 1994-1998 日本国実用新案掲載公報 1996-1998			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP, 6-157200, A (大塚化学株式会社) 3. 6月. 1994 (03. 06. 94) 特許請求の範囲、第3頁第3欄第6行-同頁第4欄第25行, 第4頁第5欄第16-21行, 図 2 & ファミリーなし	1-3, 5	
X	JP, 6-183737, A (大塚化学株式会社) 5. 7月. 1994 (05. 07. 94) 第5頁第7欄第24行-同頁第8欄第14行 & ファミリーなし	1-3, 5	
A	JP, 4-305018, A (科学技術庁無機材質研究所長) 28. 10月. 1992 (28. 10. 92) & ファミリーなし	1-7	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 23. 06. 98		国際調査報告の発送日 30.06.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中村 泰三 電話番号 03-3581-1101 内線 3422	

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-819, A(石原産業株式会社) 6. 1月. 1995(06. 01. 95) & JP, 6-293 519, A & JP, 7-2522, A & CA, 2101360, A & EP, 581216, B1 & DE, 69307 208, E & ES, 209612, T3 & AU, 659013, B & CN, 1093060, A	1 - 7
A	JP, 8-131524, A(東陶機器株式会社) 28. 5月. 1996(28. 05. 96) & WO, 9 5/15816, A1 & EP, 684075, A1 & CN, 1120819, A	1 - 7